

WEST

 Generate Collection Print

JP 7-76538

L5: Entry 32 of 72

File: DWPI

Mar 20, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-151806

DERWENT-WEEK: 199520

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of tetrakis(hydroxyphenyl)alkane - comprises condensn. of phenol at low temp. in presence of sulphuric and phosphoric acids.

PATENT-ASSIGNEE:

| | |
|----------------|------|
| ASSIGNEE | CODE |
| NIPPON SODA CO | NIPS |

PRIORITY-DATA: 1993JP-0246384 (September 7, 1993)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|----------------|----------|-------|------------|
| JP 07076538 A | March 20, 1995 | | 006 | C07C039/15 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-NO | DESCRIPTOR |
|--------------|-------------------|----------------|------------|
| JP 07076538A | September 7, 1993 | 1993JP-0246384 | |

INT-CL (IPC): B01 J 27/16; C07 B 61/00; C07 C 37/20; C07 C 39/15

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07076538A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of tetrakis(hydroxyphenyl)alkane of formula (1)-p comprises condensation of phenol and dialdehyde or the derivs. at minus 10-10 deg.C in the presence of sulphuric acid and phosphoric acid.

USE - Used as a host cpd. for a polymolecular-system inclusion cpd., as a monomer constituent of copolymer for resin reforming agent or as an intermediate for a monomer constituent of copolymer of epoxy resin and semiconductor encapsulating resin.

ADVANTAGE - Tetrakis(hydroxyphenyl)alkane is obtd. efficiently and selectively, and the side reaction is controlled.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPARATION TETRAKIS HYDROXYPHENYL ALKANE COMPRISE CONDENSATION PHENOL
LOW TEMPERATURE PRESENCE SULPHURIC PHOSPHORIC ACID

DERWENT-CLASS: A41 E14

CPI-CODES: A01-E13; E10-E02A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of a tetrakis (hydroxyphenyl) alkane. It is related with the manufacture method of a tetrakis (hydroxyphenyl) alkane useful as manufacture intermediate field of the monomer component of the copolymer of the host compound in a child system clathrate compound or the monomer component of the copolymer for resin reforming, an epoxy resin, and the resin for semiconductor closure probably in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Probably a tetrakis (hydroxyphenyl) alkane can be used as a host compound in a child system clathrate compound. For example, since 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane shown by the aforementioned general formula-ization 1 forms alternatively a clathrate compound (compound which has the structure to which the guest molecule entered in the cavity which a host molecule makes) with various organic guest compounds, the application in technical fields, such as volatilize[un-/ preferential segregation, chemical stabilization, and]-izing and powder-izing, is expected.

[0003] Moreover, since the compound shown by the aforementioned general formula-ization 1 has the phenolic hydroxyl group, it can be epoxidated easily, for example, the epoxy resin which is independent in itself or shows the hardened material nature which used together with other epoxy compounds and was excellent is given as a polyfunctional epoxy compound. Such a polyfunctional epoxy compound of an aromatic system is expected also as the outstanding raw material of the semiconductor closure resin with which physical, advanced thermal resistance, a moldability, and an electrical property are searched for from chemical property.

[0004] Until now, as a method of manufacturing the tetrakis (hydroxyphenyl) alkane shown by the aforementioned general formula-ization 1, the method of making a phenol and glyoxal condense in an acetic acid, under sulfuric-acid existence, and within a 2-10-degree C temperature requirement is learned, for example (refer to Monatshefte fur Chemie. and 82,652(1951).).

[0005] Moreover, the method of making the phenol of an overlarge condense to glyoxal

and glyoxal under hydrochloric-acid existence and within a 100-180-degree C temperature requirement is learned by JP,57-65716,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there were the following troubles by the above-mentioned conventional manufacture method. That is, the control of the reaction under 1 sulfuric-acid catalyst independent is difficult for side reaction to tend to occur and for a reaction to tend to overrun recklessly.

2) Although, as for the reaction under the elevated temperature using the phenol of an overlarge, a reaction solvent has the feature of a low cost with short needlessness and reaction time, side reaction tends to occur and high yield cannot be expected. And the product obtained according to side reaction is crossed to a variety, and the removal is very difficult.

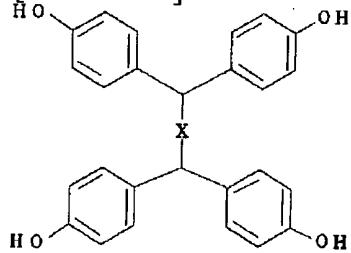
[0007]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved, this invention persons found out that side reaction was pressed down and a tetrakis (hydroxyphenyl) alkane generated a phenol, a specific dialdehyde, or its derivative efficiently alternatively by making it condense under the mixed acid-catalyst existence of a sulfuric acid and a phosphoric acid in a non-solvent, water, or an organic solvent and under -10-10-degree C low temperature, and completed this invention.

[0008] Hereafter, this invention is explained in detail. this invention is the manufacture method of the tetrakis (hydroxyphenyl) alkane shown by the following general formula-ization 2 characterized by making phenols, a dialdehyde, or its derivative condense under the mixed acid-catalyst existence of a sulfuric acid and a phosphoric acid.

[0009]

[Formula 2]



(X expresses n (CH₂) among a formula, and n is 0, 1, 2, or 3.)

[0010] In the method of this invention, glyoxal, 1, the 4-dioxane -2, 3-diol, a glyoxal sodium BISURU fight, a succinic aldehyde sodium BISURU fight, a glutaraldehyde, etc. can be illustrated as the dialdehyde used as a raw material, or its derivative, for example.

[0011] In this invention, although a phenol is used as a raw material, ORUTO of phenols, such as o-chlorophenol, m-chlorophenol, o-cresol, m-cresol, o-methoxy phenol, m-methoxy phenol, 2, 3-dichlorophenol, 2, and 3-dimethylphenol, and a meta-substitution product as well as a phenol can be used as a start raw material.

[0012] In this invention, the amount of the phenol used used is usually within the limits of 0.4-0.6 mols preferably within the limits of 0.4-1.2 mols to these dialdehyde or 0.1 mols of

its derivative.

[0013] In the method of this invention, the tetrakis (hydroxyphenyl) alkane shown by the aforementioned general formula-ization 2 is obtained by making the aforementioned dialdehyde, or its derivative and phenol react to the bottom of the mixed acid-catalyst existence of a sulfuric acid and a phosphoric acid.

[0014] The amount of the phosphoric acid used used as an acid catalyst is usually within the limits of 0.1-0.5 mols preferably within the limits of 0.01-1 mol to one mol of sulfuric acids. The amount of the mixed acid catalyst used of a sulfuric acid and a phosphoric acid is usually within the limits of 50-200ml preferably within the limits of 10-1000ml to a dialdehyde or 0.1 mols of its derivative.

[0015] In the method of this invention, although especially a reaction can be performed even if it does not use a solvent, it is usually carried out to the bottom of existence of water or an organic solvent. Although ester, such as ketones, such as alcohols, such as a methanol and ethanol, a methyl ethyl ketone, and a methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and butyl acetate, an acetic acid, etc. can specifically be illustrated as an organic solvent used for a reaction, in this, it is desirable to use an acetic acid.

[0016] The amount of the solvent used is usually within the limits of 50-200ml preferably within the limits of 10-1000ml to a dialdehyde or 0.1 mols of its derivative.

[0017] The condensation resultant obtained by the method of this invention is a tetrakis (hydroxyphenyl) alkane corresponding to the dialdehyde to be used or its derivative. Although 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 1 and 3, 3-tetrakis (4-hydroxyphenyl) propane, 1, 1 and 4, 4-tetrakis (4-hydroxyphenyl) butane, 1, 1 and 5, 5-tetrakis (4-hydroxyphenyl) pentane, etc. can specifically be illustrated, especially this invention is suitable for manufacture of 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane.

[0018] As for the reaction in the method of this invention, it is desirable to be carried out to the mixture which consists of a phenol, a dialdehyde or its derivative and water, or an organic solvent using the method of supplying a mixed acid catalyst continuously or intermittently in a -10-10-degree C temperature requirement.

[0019] In this case, as for the speed of supply of a mixed acid catalyst, it is desirable for there to be usually the dialdehyde of a raw material or 100 ml/hr or less per 0.1 mols of the derivative in the range of 50 ml/hr preferably. If a speed of supply is too quick, generation of a by-product will be promoted, and it is in the inclination for the purity of a tetrakis (hydroxyphenyl) alkane and yield to fall.

[0020] Although both reaction temperature is usually maintained in a -10-10-degree C temperature requirement at the time of subsequent maintenance at the time of supply of a mixed acid catalyst, it is between [temperature requirement] -2-2 degrees C preferably.

[0021] Although the holding time of a reaction changes with the dialdehyde of a raw material, or kinds of the derivative, it is usually about 1 - 8 hours. Although a reaction is usually carried out under the atmospheric pressure in air, it can also be performed under inert gas atmosphere, such as nitrogen, if needed.

[0022] After a reaction end, a lot of iced water is filled with the reaction mixture of the slurry nature obtained, and it is warmed by 50-80 degrees C, or alkali, such as a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, is added, and neutralization processing is

performed. This water treatment object or a neutralization processing object is divided into a solution and a solid by solid-liquid molar fractions, such as ****. The rough product of the lime color which rinses this with a proper quantity of water or warm water, removes this unreacted object or a salt since this solid contains the unreacted object or the salt, and makes a tetrakis (hydroxyphenyl) alkane a principal component by drying is obtained.

[0023] The tetrakis (hydroxyphenyl) alkane of a high grade can be obtained by recrystallizing this obtained rough product using a suitable organic solvent. Although there is especially no limit as an organic solvent used, ketones, such as alcohols, such as a methanol and ethanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, and a methyl isobutyl ketone, ethyl acetate, and a dioxane can be illustrated, for example. Especially in this, it is desirable to use a dioxane for a methanol and a dioxane especially.

[0024]

[Example] Hereafter, an example and the example of comparison explain this invention to a detail further.

(Example 1 of comparison)

Preparing and agitating 14.5g (0.10 mols) of glyoxal 40% solution, and phenol 45.1g (0.48 mols) and 100ml of acetic acids, at the dropping temperature of 10 degrees C, it took 2 hours and 100ml of concentrated sulfuric acids was dropped at the 300ml three-lot flask equipped with the synthetic rabble of 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane (TEP), the thermometer, and the dropping funnel. Subsequently, it agitated as it is at 2 degrees C for 5 hours, and the reaction was terminated. 600ml iced water was filled with reaction mixture after the reaction end, and the solid-state which warmed and deposited subsequently to 70 degrees C was ****(ed). The vacuum drying of this solid-state was carried out at 110 degrees C for 2 hours, and 31.1g of rough products of a lime color was obtained. When this rough product was analyzed by the high performance chromatography (HPLC), it was the mixture of the phenol system condensation product which contains 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane 31.4%. The result was shown in the 1st table.

[0025] (Example 2 of comparison)

14.5g (0.10 mols) of glyoxal 40% solution and phenol 75.2g (0.8 mols) are taught, and 0.5ml of hydrochloric acids is dropped at this, and it agitated in the 300ml three-lot flask equipped with the synthetic rabble of 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane (TEP), the thermometer, and the dropping funnel for 2 hours, and was made to react to it at 100 degrees C. Then, it heated to 180 degrees C, removing the water and the unreacted phenol in a system, and the condensation reaction was completed. 42.6g of obtained condensates was the thing of 135-145 degrees C of softening temperatures of dark brown. When this condensate was analyzed by the high performance chromatography (HPLC), it was the mixture of the phenol system condensation product which contains 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane 20.0%. The result was shown in the 1st table.

[0026] (Example 1)

While preparing and agitating 14.5g (0.10 mols) of glyoxal 40% solution, and phenol 45.1g (0.48 mols) and 100ml of acetic acids in the 300ml three-lot flask equipped with the synthetic rabble of 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane (TEP), the

thermometer, and the dropping funnel. At zero to 2.0 degree C dropping temperature, it took 2 hours and a concentrated sulfuric acid / 100ml (=3/1 v/v) of phosphoric acid were dropped. Subsequently, it agitated as it is at 0 degree C for 5 hours, and the reaction was terminated. 600ml iced water was filled with reaction mixture after the reaction end, and the solid-state which warmed and deposited subsequently to 70 degrees C was ****(ed). The vacuum drying of this solid-state was carried out at 110 degrees C for 2 hours, and 39.1g of rough products of a lime color was obtained. When this rough product was analyzed by the high performance chromatography (HPLC), it was the mixture of the phenol system condensation product which contains 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane 57.1%. The result was shown in the 1st table.

[0027] (Example 2) While teaching and agitating 14.5g (0.10 mols) of glyoxal 40% solution, and phenol 45.1g (0.48 mols) in the 300ml three-lot flask equipped with the synthetic rabble of 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane (TEP), the thermometer, and the dropping funnel. At zero to 2.0 degree C dropping temperature, it took 2 hours and a concentrated sulfuric acid / 100ml (=3/1 v/v) of phosphoric acid were dropped. Subsequently, it agitated as it is at 0 degree C for 2 hours, and the reaction was terminated. 600ml iced water was filled with the half-solid-like reactant after the reaction end, and the solid-state which warmed and deposited subsequently to 70 degrees C was ****(ed). The vacuum drying of this solid-state was carried out at 110 degrees C for 2 hours, and 44.3g of rough products of a lime color was obtained. When this rough product was analyzed by the high performance chromatography (HPLC), it was the mixture of the phenol system condensation product which contains 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane 41.9%. The result was shown in the 1st table.

[0028] (Example 3)

While preparing and agitating 1, 4-dioxane -2, and 3-diol 11.6g (0.10 mols), phenol 45.1g (0.48 mols), and 100ml of acetic acids in the 300ml three-lot flask equipped with the synthetic rabble of 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane (TEP), the thermometer, and the dropping funnel. At zero to 2.0 degree C dropping temperature, it took 2 hours and a concentrated sulfuric acid / 100ml (=3/1 v/v) of phosphoric acid were dropped. Subsequently, it agitated as it is at 0 degree C for 5 hours, and the reaction was terminated. 600ml iced water was filled with reaction mixture after the reaction end, and the solid-state which warmed and deposited subsequently to 70 degrees C was ****(ed). The vacuum drying of this solid-state was carried out at 110 degrees C for 2 hours, and 36.3g of rough products of a lime color was obtained. When this rough product was analyzed by the high performance chromatography (HPLC), it was the mixture of the phenol system condensation product which contains 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane 56.6%. The result was shown in the 1st table.

[0029] (Example 4)

While preparing and agitating 28.4g (0.10 mols) of glyoxal sodium BISURU fight water addition products, and phenol 45.1g (0.48 mols) and 100ml of acetic acids in the 300ml three-lot flask equipped with the synthetic rabble of 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane (TEP), the thermometer, and the dropping funnel. At zero to 3.0 degree C dropping temperature, it took 2 hours and a concentrated sulfuric acid / 100ml

(=3/1 v/v) of phosphoric acid were dropped. Subsequently, it agitated as it is at 0-2 degrees C for 7 hours, and the reaction was terminated. 600ml iced water was filled with reaction mixture after the reaction end, and the solid-state which warmed and deposited subsequently to 70 degrees C was ****(ed). The vacuum drying of this solid-state was carried out at 110 degrees C for 2 hours, and 11.9g of rough products of a lime color was obtained. When this rough product was analyzed by the high performance chromatography (HPLC), it was the mixture of the phenol system condensation product which contains 1, 1, 2, and 2-tetrakis (4-hydroxyphenyl) ethane 68.4%. The result was shown in the 1st table.

[0030] (Example 5)

While preparing and agitating succinic aldehyde sodium BISURU fight 25.0g (0.085 mols), phenol 38.3g (0.39 mols), and 50ml of acetic acids in the 300ml three-lot flask equipped with the synthetic rabble of 1, 1, 4, and 4-tetrakis (4-hydroxyphenyl) butane (TBP), the thermometer, and the dropping funnel. At zero to 2.0 degree C dropping temperature, it took 2 hours and a concentrated sulfuric acid / 100ml (=3/1 v/v) of phosphoric acid were dropped. Subsequently, it agitated as it is at 0 degree C for 4 hours, and the reaction was terminated. 600ml iced water was filled with reaction mixture after the reaction end, and the solid-state which warmed and deposited subsequently to 70 degrees C was ****(ed). The vacuum drying of this solid-state was carried out at 110 degrees C for 2 hours, and 34.3g of rough products of a lime color was obtained. When this rough product was analyzed by the high performance chromatography (HPLC), it was the mixture of the phenol system condensation product which contains 1, 1, 4, and 4-tetrakis (4-hydroxyphenyl) butane 42.6%. The result was shown in the 1st table.

[0031] (Example 6)

While preparing and agitating 40.0g (0.2 mols) of glutaraldehyde 50% solution, and phenol 90.2g (0.92 mols) and 200ml of acetic acids in the 300ml three-lot flask equipped with the synthetic rabble of 1, 1, 5, and 5-tetrakis (4-hydroxyphenyl) pentane (TPP), the thermometer, and the dropping funnel. At zero to 1.0 degree C dropping temperature, it took 4 hours and a concentrated sulfuric acid / 200ml (=3/1 v/v) of phosphoric acid were dropped. Subsequently, it agitated as it is at -1 degree C for 2 hours, and the reaction was terminated. 1500ml iced water was filled with reaction mixture after the reaction end, and the solid-state which warmed and deposited subsequently to 70 degrees C was ****(ed). The vacuum drying of this solid-state was carried out at 110 degrees C for 2 hours, and 67.4g of rough products of a lime color was obtained. When this rough product was analyzed by the high performance chromatography (HPLC), it was the mixture of the phenol system condensation product which contains 1, 1, 5, and 5-tetrakis (4-hydroxyphenyl) pentane 50.0%. The result was shown in the 1st table.

[0032]

[Table 1]

第 1 表

| 実施例 | | 比較例 1 | 比較例 2 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 合 成 目 的 合 物 1) | TBP | TPP |
| フ ェ ノール (g) | 45.1 (0.48t) ⁴⁾ | 75.2 (0.8t) ⁴⁾ | 45.1 (0.48t) ⁴⁾ | 45.1 (0.48t) ⁴⁾ | 45.1 (0.48t) ⁴⁾ | 45.1 (0.48t) ⁴⁾ | 45.1 (0.48t) ⁴⁾ | 36.3 (0.39t) ⁴⁾ | 30.2 (0.92t) ⁴⁾ |
| 原 材 料 グリオキザール (40%水溶液) (g) | 14.5 (0.13t) ⁴⁾ | | |
| 1,4-ジオキサン-2,3-シオール (g) | | | | | | | | | |
| グリオキザール (40%水溶液) 25.0t/H ₂ O (g) | | | | | | | | | |
| スルガリビド・ナトリウム 30.7t ⁵⁾ (g) | | | | | | | | | |
| ジルタルアルデヒド (50%水溶液) (g) | | | | | | | | | |
| 触媒 過硫酸 (ml) | 100 | | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 40.0 (0.2t) ⁶⁾ |
| リソ酸 (ml) | | | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 150 |
| 35%塩酸 (ml) | 0.5 | | | | | | | | 50 |
| 溶媒 酢酸 (ml) | 100 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 200 |
| 反応 条件 下 調温 液下温度 (℃) | 10 | | 0~2 | 0~2 | 0~2 | 0~2 | 0~2 | 0~2 | 0~1 |
| 保 持 条件 接触媒下時間 (hs) | 2 | | 原料と同時仕込 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 |
| 保 持 温度 (℃) | 2 | | 100~180 5) | 0 | 0 | 0 | 0~2 | 0 | -1 |
| 保 持 時間 (hs) | 5 | | 2 | 5 | 2 | 5 | 7 | 4 | 2 |
| 結果 粗生成物の収率 (g) | 31.1 | | 42.6 | 39.1 | 44.3 | 36.3 | 11.9 | 34.3 | 67.4 |
| 粗生成物の純度 (%) | 3) | | 31.4 | 20.0 | 57.1 | 41.9 | 56.6 | 68.4 | 42.6 |
| テトラヒドロキシケンの収率 (%) | 4) | | 24.5 | 21.4 | 56.0 | 46.6 | 51.6 | 20.4 | 50.0 |
| | | | | | | | | | 37.1 |

1) TEP : 1,1,2,2-テトラス(4-ヒドロキシケン), TBP : 1,1,4,4-テトラス(4-ヒドロキシケン), TPP : 1,1,5,5-テトラス(4-ヒドロキシケン)

2) 乾燥媒供給後の保持時間

3) テトラヒドロキシケン含有率, 高速液体クロマトグラフィー分析による純度

4) 粗生成物中に含まれるテトラヒドロキシケンをもとに、原料として用いたジアルデヒドまたはその誘導体を差しにして算出した値

5) 100℃で2時間反応させた後、系内の水およびエーテルを除きしながら180℃まで加熱

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

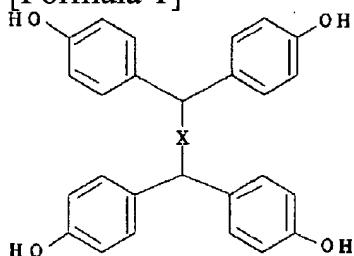
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the tetrakis (hydroxyphenyl) alkane shown by the following general formula-ization 1 characterized by making a phenol, a dialdehyde, or its derivative condense under existence of a sulfuric acid and a phosphoric acid.

[Formula 1]



(X expresses n (CH₂) among a formula, and n is 0, 1, 2, or 3.)

[Claim 2] The manufacture method of the tetrakis (hydroxyphenyl) alkane according to claim 1 characterized by performing a condensation reaction within a -10-10-degree C temperature requirement.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-76538

(43)公開日 平成7年(1995)3月20日

| | | | |
|--|-------------------------------------|---------------|--------|
| (51)Int.Cl. C 07 C 39/15 B 01 J 27/16 C 07 C 37/20 // C 07 B 61/00 | 識別記号 9159-4H X 9342-4G 300 | 序内整理番号 F I | 技術表示箇所 |
|--|-------------------------------------|---------------|--------|

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-246384

(22)出願日 平成5年(1993)9月7日

(71)出願人 000004307
日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(72)発明者 鈴木 啓之
千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内
(72)発明者 市川 多衛子
千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達
株式会社機能製品研究所内
(74)代理人 弁理士 東海 裕作 (外1名)

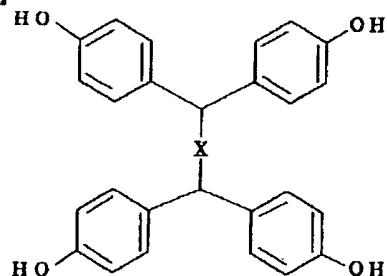
(54)【発明の名称】 テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンの製造方法

(57)【要約】

【目的】工業的に有用なテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカン類を選択的かつ効率良く製造することができる製造方法を提供する。

【構成】フェノールとジアルデヒド又はその誘導体と、硫酸とリン酸の混合酸触媒存在下に縮合させることを特徴とする下記の一般式化1で示されるテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンの製造方法。

【化1】



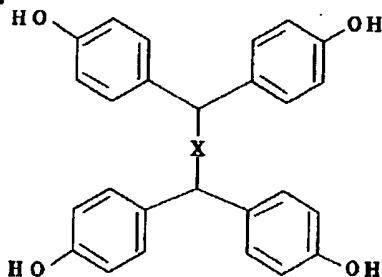
【効果】フェノールと特定のジアルデヒド又はその誘導体とを無溶媒あるいは溶媒中で、-10~10°Cの低温下で、硫酸とリン酸の混合酸触媒存在下に縮合させることを特徴とするものであり、本発明の製造方法によれば、従来法に比べ、副反応が抑えられ、テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンを選択的かつ効率良く製造することができる。

(式中、Xは、(CH₂)_nを表し、nは、0、1、2又は3である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】フェノールとジアルデヒド又はその誘導体とを、硫酸とリン酸の存在下に縮合させることを特徴とする下記の一般式化1で示されるテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンの製造方法。

【化1】



(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3である。)

【請求項2】縮合反応を-10~10°Cの温度範囲内で行うことを特徴とする請求項1に記載のテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンの製造方法に関する。さらに詳しくは、多分子系包接化合物におけるホスト化合物あるいは樹脂改質用の共重合体の単量体成分、エポキシ樹脂並びに半導体封止用樹脂の共重合体の単量体成分の製造中間体として有用なテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンは、多分子系包接化合物におけるホスト化合物として利用できる。例えば、前記一般式化1で示される1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンは、種々の有機ゲスト化合物と選択的に包接化合物(ホスト分子の作る空洞内にゲスト分子が入り込んだ構造を有する化合物)を形成するので、選択分離、化学的安定化、不揮発化、粉末化などの技術分野における応用が期待されている。

【0003】また、前記一般式化1で示される化合物は、フェノール性水酸基を有しているため容易にエポキシ化でき、例えば多官能性エポキシ化合物として、それ自身単独で、または他のエポキシ化合物と併用して優れた硬化物性を示すエポキシ樹脂を与える。このような芳香族系の多官能性エポキシ化合物は、その優れた物理的、化学的特性から高度な耐熱性、成形性、電気特性が求められる半導体封止樹脂の原料としても期待されている。

【0004】これまで、前記一般式化1で示されるテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンを製造する方法

としては、例えば、フェノールとグリオキザールを、酢酸中、硫酸存在下、2~10°Cの温度範囲内で縮合させる方法が知られている(Monatshefte fur Chemie., 82, 652(1951)。参照)。

【0005】又、特開昭57-65716号公報には、グリオキザールとグリオキザールに対して大過剰のフェノールとを塩酸存在下、100~180°Cの温度範囲内で縮合させる方法が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、上記従来の製造方法では次のような問題点があった。すなわち、

- 1) 硫酸触媒単独下における反応は、副反応が起き易く、また反応が暴走し易い等、その制御が困難である。
- 2) 大過剰のフェノールを用いた高温下における反応は、反応溶媒が不要、反応時間が短い、低コストといった特徴を有するものの、副反応が起き易く、高収率は見込めない。しかも、副反応によって得られる生成物は多種にわたり、その除去は非常に困難である。

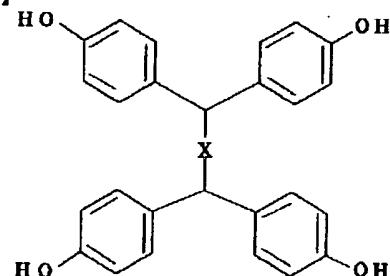
【0007】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは上記の問題点を解決すべく鋭意研究をした結果、フェノールと特定のジアルデヒド、またはその誘導体とを、無溶媒あるいは水または有機溶媒中、-10~10°Cの低温下で、硫酸とリン酸の混合酸触媒存在下に縮合させることにより、副反応が抑えられ、テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンが選択的に効率良く生成することを見出し、本発明を完成した。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、フェノール類とジアルデヒド又はその誘導体とを、硫酸とリン酸の混合酸触媒存在下に縮合させることを特徴とする下記一般式化2で示されるテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンの製造方法である。

【0009】

【化2】



(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3である。)

【0010】本発明の方法において、原料として用いられるジアルデヒド又はその誘導体としては、例えば、グリオキザール、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、グリオキザールナトリウムビスルファイト、スクシ

3

ンアルデヒドナトリウムビスルファイト、グルタルアルデヒド等を例示できる。

【0011】本発明において、原料としてフェノールが使用されるが、そのほか、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、o-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、2, 3-ジクロロフェノール、2, 3-ジメチルフェノール等のフェノールのオルト、メタ置換体も、フェノールと同様に出発原料として使用することができる。

【0012】本発明において、使用されるフェノールの使用量は、これらのジアルデヒド又はその誘導体0.1モルに対して、通常0.4~1.2モルの範囲内、好ましくは0.4~0.6モルの範囲内である。

【0013】本発明の方法において、前記ジアルデヒドまたはその誘導体とフェノールとを硫酸とリン酸の混合酸触媒存在下に反応させることによって前記一般式化2で示されるテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンが得られる。

【0014】酸触媒として用いられるリン酸の使用量は、硫酸1モルに対して通常0.01~1モルの範囲内、好ましくは0.1~0.5モルの範囲内である。硫酸とリン酸の混合酸触媒使用量はジアルデヒドまたはその誘導体0.1モルに対して通常10~1000mlの範囲内、好ましくは50~200mlの範囲内である。

【0015】本発明の方法において、反応は特に溶媒を用いなくても行えるが、通常は水あるいは有機溶媒の存在下に行われる。反応に用いられる有機溶媒として具体的には、メタノール、エタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、酢酸等を例示できるが、この中では酢酸を使用することが好ましい。

【0016】溶媒の使用量はジアルデヒド又はその誘導体0.1モルに対して通常10~1000mlの範囲内、好ましくは50~200mlの範囲内である。

【0017】本発明の方法によって得られる縮合反応生成物は、使用的ジアルデヒド又はその誘導体に対応するテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンであり、具体的には1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3, 3-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン等を例示できるが、本発明は、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの製造に特に好適である。

【0018】本発明の方法における反応は、フェノール、ジアルデヒドまたはその誘導体及び水もしくは有機溶媒からなる混合物に混合酸触媒を-10~-10℃の温度範囲内において連続的もしくは間欠的に供給する方法

4

を用いて行われることが好ましい。

【0019】この場合、混合酸触媒の供給速度は、通常は原料のジアルデヒド又はその誘導体0.1モル当り100ml/hr以下、好ましくは50ml/hrの範囲にあることが望ましい。供給速度が速すぎると副生成物の生成が促進され、テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンの純度、収率が低下する傾向にある。

【0020】反応温度は、通常は混合酸触媒の供給時、その後の保持時に-10~-10℃の温度範囲内に保たれるが、好ましくは-2~-2℃の温度範囲内である。

【0021】反応の保持時間は、原料のジアルデヒドまたはその誘導体の種類によって異なるが通常は1~8時間程度である。反応は通常空気中大気圧下で実施される必要に応じて窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うこともできる。

【0022】反応終了後、得られるスラリー性の反応混合物は、大量の氷水に注がれ50~80℃に加温されるか、または例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを加え中和処理が行われる。この水処理物もしくは中和処理物は、ろ過等の固液分離によって溶液と固体物に分けられる。該固体物は未反応物あるいは塩等を含有しているのでこれを適宜の量の水もしくは温水で水洗して該未反応物あるいは塩等を除去し、乾燥することによりテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンを主成分とする石灰色の粗生成物が得られる。

【0023】この得られた粗生成物を適当な有機溶媒を用いて再結晶することにより高純度のテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカンを得ることができる。用いられる有機溶媒として特に制限はないが、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、ジオキサンを例示できる。この中ではメタノール、ジオキサンを、中でも特にジオキサンを使用することが好ましい。

【0024】
【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。
(比較例1)

1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタ

ン(TEP)の合成
40 搅拌棒、温度計、滴下ロートを備えた300mlの3口フラ

スコに、グリオキザール40%水溶液14.5g(0.10mol)とフェノール45.1g(0.48mol)、酢酸100mlを仕込み、搅拌しながら濃硫酸100mlを、滴下温度10℃で2時間かかるて滴下した。ついで2℃でそのまま5時間搅拌し反応を終了させた。反応終了後、反応液を600mlの氷水にそぎ込み、ついで70℃に加温、析出した固体を濾取した。この固体を110℃で2時間真空乾燥し、石灰色の粗生成物31.1gを得た。この粗生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-

50

5

ヒドロキシフェニル)エタンを31.4%含有するフェノール系縮合生成物の混合物であった。結果を第1表に示した。

【0025】(比較例2)

1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(TEP)の合成

搅拌棒、温度計、滴下ロートを備えた300mlの3口フラスコに、グリオキザール40%水溶液14.5g(0.10mol)とフェノール75.2g(0.48mol)を仕込み、これに塩酸を0.5ml滴下し、100°Cで2時間搅拌し反応させた。その後、系内の水および未反応のフェノールを除去しながら180°Cまで加熱し、縮合反応を完結させた。得られた縮合物42.6gは暗褐色の軟化温度135~145°Cのものであった。この縮合物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを20.0%含有するフェノール系縮合生成物の混合物であった。結果を第1表に示した。

【0026】(実施例1)

1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(TEP)の合成

搅拌棒、温度計、滴下ロートを備えた300mlの3口フラスコに、グリオキザール40%水溶液14.5g(0.10mol)とフェノール45.1g(0.48mol)、酢酸100mlを仕込み、搅拌しながら濃硫酸/磷酸(=3/1 v/v)100mlを、滴下温度0~2.0°Cで2時間かけて滴下した。ついで0°Cでそのまま5時間搅拌し反応を終了させた。反応終了後、反応液を600mlの氷水にそそぎ込み、ついで70°Cに加温、析出した固体を濾取した。この固体を110°Cで2時間真空乾燥し、石灰色の粗生成物を36.3g得た。この粗生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを56.6%含有するフェノール系縮合生成物の混合物であった。結果を第1表に示した。

【0027】(実施例2)

1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(TEP)の合成

搅拌棒、温度計、滴下ロートを備えた300mlの3口フラスコに、グリオキザール40%水溶液14.5g(0.10mol)とフェノール45.1g(0.48mol)を仕込み、搅拌しながら濃硫酸/磷酸(=3/1 v/v)100mlを、滴下温度0~2.0°Cで2時間かけて滴下した。ついで0°Cでそのまま2時間搅拌し反応を終了させた。反応終了後、半固形状の反応物を600mlの氷水にそそぎ込み、ついで70°Cに加温、析出した固体を濾取した。この固体を110°Cで2時間真空乾燥し、石灰色の粗生成物を44.3g得た。この粗生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを41.9%含有するフェノール系縮合生成物の混合物であった。結果を第1表に示した。

【0028】(実施例3)

1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(TEP)の合成

搅拌棒、温度計、滴下ロートを備えた300mlの3口フラスコに、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール11.6g(0.10mol)とフェノール45.1g(0.48mol)、酢酸100mlを仕込み、搅拌しながら濃硫酸/磷酸(=3/1 v/v)100mlを、滴下温度0~2.0°Cで2時間かけて滴下した。ついで0°Cでそのまま5時間搅拌し反応を終了させた。反応終了後、反応液を600mlの氷水にそそぎ込み、ついで70°Cに加温、析出した固体を濾取した。この固体を110°Cで2時間真空乾燥し、石灰色の粗生成物を36.3g得た。この粗生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを56.6%含有するフェノール系縮合生成物の混合物であった。結果を第1表に示した。

【0029】(実施例4)

1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(TEP)の合成

搅拌棒、温度計、滴下ロートを備えた300mlの3口フラスコに、グリオキザールナトリウムビスルファイト水付加物28.4g(0.10mol)とフェノール45.1g(0.48mol)、酢酸100mlを仕込み、搅拌しながら濃硫酸/磷酸(=3/1 v/v)100mlを、滴下温度0~3.0°Cで2時間かけて滴下した。ついで0~2°Cでそのまま7時間搅拌し反応を終了させた。反応終了後、反応液を600mlの氷水にそそぎ込み、ついで70°Cに加温、析出した固体を濾取した。この固体を110°Cで2時間真空乾燥し、石灰色の粗生成物を1.9g得た。この粗生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンを68.4%含有するフェノール系縮合生成物の混合物であった。結果を第1表に示した。

【0030】(実施例5)

1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(TBP)の合成

搅拌棒、温度計、滴下ロートを備えた300mlの3口フラスコに、スクシンアルデヒドナトリウムビスルファイト25.0g(0.085mol)とフェノール38.3g(0.39mol)、酢酸50mlを仕込み、搅拌しながら濃硫酸/磷酸(=3/1 v/v)100mlを、滴下温度0~2.0°Cで2時間かけて滴下した。ついで0°Cでそのまま4時間搅拌し反応を終了させた。反応終了後、反応液を600mlの氷水にそそぎ込み、ついで70°Cに加温、析出した固体を濾取した。この固体を110°Cで2時間真空乾燥し、石灰色の粗生成物を34.3g得た。この粗生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンを42.6%含有するフェノール系縮合生成物の混合物であった。結果を第1表に示した。

【0031】(実施例6)

50 1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ベン

タン(TPP)の合成

攪拌棒、温度計、滴下ロートを備えた300mlの3口フラスコに、グルタルアルデヒド50%水溶液40.0g(0.2mol)とフェノール90.2g(0.92mol)、酢酸200mlを仕込み、攪拌しながら濃硫酸/磷酸(=3/1 v/v)200mlを、滴下温度0~1.0°Cで4時間かけて滴下した。ついで-1°Cでそのまま2時間攪拌し反応を終了させた。反応終了後、反応液を1500mlの氷水にそぎ込み、ついで70°Cに加温、

析出した固体を濾取した。この固体を110°Cで2時間真空乾燥し、石灰色の粗生成物を67.4g得た。この粗生成物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で分析したところ、1, 1, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタンを50.0%含有するフェノール系縮合生成物の混合物であった。結果を第1表に示した。

【0032】

【表1】

第1表

| 実施例 | | 比較例1 | 比較例2 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|------------|---|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 合成分子化合物 1) | フェノール (g) | TEP 45.1 (0.485g) | TEP 75.2 (0.87g) | TEP 45.1 (0.485g) | TEP 45.1 (0.485g) | TEP 45.1 (0.485g) | TEP 45.1 (0.485g) | TEP 38.3 (0.394g) | TEP 90.2 (0.925g) |
| 原 料 | グリオキザール(40%水溶液) (g) | 14.5 (0.15g) | 14.5 (0.15g) | 14.5 (0.15g) | 14.5 (0.15g) | 14.5 (0.15g) | 14.5 (0.15g) | 14.5 (0.15g) | 14.5 (0.15g) |
| 仕 入 量 | 1,4-ジオキサン-2,3-ジオール (g) | | | | | 11.6 (0.14g) | | | |
| 触媒 | デリカ [®] -アルカリカルボン酸カーボン酸ナトリウム・H2O (g) | | | | | | 28.4 (0.14g) | | |
| 溶媒 | メタクリル酸アクリル酸アクリレート (g) | | | | | | | 25.0 (0.085g) | |
| 反応条件 | 濃硫酸 (ml) | 100 | | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 40.0 (0.25g) |
| 触媒 | リソ酸 (ml) | | | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 150 |
| 結果 | 35%過酸化水素 (ml) | | 0.5 | | | | | | 50 |
| 結果 | 酢酸 (ml) | 100 | | 100 | | 100 | 100 | 50 | 200 |
| 結果 | その他 (ml) | | | | | | | | |
| 反応時間 | 硫酸滴下温度 (℃) | 10 | | 0~2 | 0~2 | 0~2 | 0~2 | 0~2 | 0~1 |
| 条件 | 硫酸滴下時間 (hs) | 2 | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 |
| 条件 | 保持温度 (℃) 2) | 2 | 原液と同時注入 | 0 | 0 | 0 | 0~2 | 0 | -1 |
| 条件 | 保持時間 (hs) | 100~180.5) | | 5 | 2 | 5 | 7 | 4 | 2 |
| 結果 | 粗生成物の収量 (g) | 31.1 | 42.6 | 39.1 | 44.3 | 36.3 | 11.9 | 34.3 | 67.4 |
| 結果 | 粗生成物の純度 (%) 3) | 31.4 | 20.0 | 57.1 | 41.9 | 56.6 | 68.4 | 42.6 | 50.0 |
| 結果 | テトラキス(ヒドロキシフェニル)カーボン酸ナトリウム(%) 4) | 24.5 | 21.4 | 56.0 | 46.6 | 51.6 | 20.4 | 40.4 | 37.1 |

1) TEP : 1,1,2,2-テトラス(4-ヒドロキシフェニル)カーボン酸ナトリウム、TBP : 1,1,4,4-テトラス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、TPP : 1,1,1,5,5-テトラス(4-ヒドロキシフェニル)アルデヒド

2) 硫酸供給後の保持時間

3) テトラキス(ヒドロキシフェニル)カーボン酸ナトリウム含有率、高沸液体クロマトグラフィー分析による純度

4) 粗生成物中に含まれるカルボン酸ナトリウム量をもとに、原料として用いたジアルデヒドまたはその誘導体を基準として算出した値

5) 100℃で2時間反応させた後、系内の水およびフェノールを除去しながら180℃まで加熱

【0033】

【発明の効果】本発明の製造方法は、フェノールと特定のジアルデヒド又はその誘導体とを、無溶媒あるいは水又は有機溶媒中、-10~10℃の低温下で、硫酸とリソ酸の混合酸触媒存在下に縮合させることを特徴とする*50

* ものであり、本発明の製造方法によれば、従来法に比べ、副反応が抑えられ、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキス(ヒドロキシフェニル)アルカン類を選択的かつ効率良く製造することができる。